

51

Int. Cl.:

C 07 f

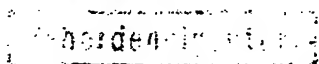
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o - 26/03



10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1493 384

Aktenzeichen: P 14 93 384.7 (U 11885)

Anmeldetag: 14. Juli 1965

Offenlegungstag: 30. Januar 1969

Ausstellungspriorität: —

34

Unionspriorität

35

Datum: 14. Juli 1964

36

Land: V. St. v. Amerika

37

Aktenzeichen: 382666

64

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. Franz; Puls, Dipl.-Ing. Gerhard;  
Pechmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Eckehart Freiherr von;  
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Reid, Wallace George, Grand Island, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 20. 3. 1968  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DI 1493384

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

9 1 49 909 805/1065

12/130

Dr. Exp.

8 MÜNCHEN 9  
SCHWEIGERSTRASSE 7  
TELEFON 22 06 51  
TELEGRAMMADRESSE:  
FROTHOPATENT MÜNCHEN

1A-30 193

1493384

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. V. FROHMANN  
PATENTANWÄLTE

B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung,

UNION CARBIDE CORPORATION,

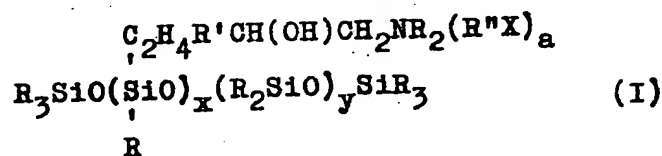
270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, USA.

betreffend

Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, insbesondere von neuartigen Dialkylaminohydroxy-Siliciumverbindungen und gewissen Derivaten, wie ihren Hydrohalogeniden und ihren quaternären Ammoniumhalogenidsalzen.

Die Siliciumverbindungen nach der Erfindung lassen sich darstellen durch die allgemeine Strukturformel



BAD ORIGINAL

909805/1068

worin

- (1) R eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen und
- (2) R' einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen oder ein/zweiwertiger Kohlenwasserstoffoxyrest, worin die Sauerstoffatome in Form von Ätherbindungen anwesend sind, darstellt,

während

- (3) R" entweder Wasserstoff ist oder die gleiche Bedeutung hat wie R, und worin
- (4) X ein Halogen (Chlor, Fluor, Brom oder Jod) ist und
- (5) a einen Wert von 0 oder 1,
- (6) x einen Wert von 1 bis 10 und
- (7) y einen Wert von 0 bis 100 hat, und worin
- (8) das Verhältnis y zu x nicht größer als 10:1 ist.

Wie ersichtlich, zeigt die Formel (I), daß die organofunktionelle Kette an die Siloxanhälfte des

Moleküls über die  $-C_2H_4-$ -Gruppe angehängt ist.

Das Si-Atom kann bei dieser Struktur entweder an das endständige oder an das zweite C-Atom in der organofunktionellen Kette gebunden sein.

Ist in Formel (I) a gleich Null, so erhält man die

durch die Formel (II) unten dargestellten Dialkylamino-hydroxy-Organosiliciumverbindungen. Ist  $a$  gleich 1 und  $R''$  Wasserstoff, so werden die durch die Formel (III) unten dargestellten Halogenide erhalten. Wenn  $a$  gleich 1 und  $R''$  gleich  $R$  ist, erhält man die durch die Formel (IV) unten dargestellten quaternären Ammoniumhalogenid-derivate.

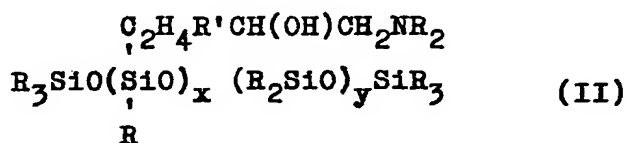
Die in Formel (I) durch  $R$  dargestellten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen können Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppen sein. Beispiele für einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind unter anderem die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Decyl-, Octadecyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Naphthyl-, Vinyl-, Butenyl-, Cyclohexenyl-, Toly-, Xyl-, Benzyl und Beta-phenyläthylgruppe. Vorzugsweise bedeutet  $R$  die Methylgruppe.

Die in Formel (I) durch  $R'$  dargestellten zweiwertigen Kohlenwasserstoffreste sind zweckmässigerweise Alkylen-, Arylen- oder Aralkylenreste sein. Stellt  $R'$  einen Kohlenwasserstoffoxyrest dar, so entsprechen diese Reste den erwähnten Kohlenwasserstoffresten, wobei sie jedoch noch eine oder mehrere

Ätherbindungen (d.h. die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) enthalten.

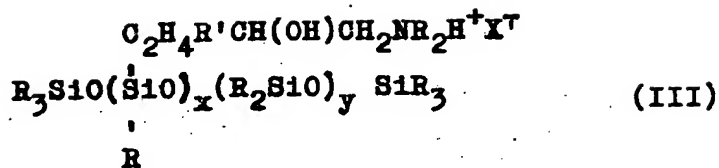
So kann  $\text{R}'$  eine Alkylengruppe, wie die Methylen-, die Äthylen-, die Propylen- oder die Butylengruppe sein, kann jedoch auch für eine Arylengruppe, wie die Phenylengruppe, oder für eine Aralkylengruppe, wie die Phenylmethylgruppe stehen; alle diese Gruppen können auch eine oder mehrere Ätherbindungen enthalten, d.h. sie können Kohlenwasserstoffoxygruppen sein.

Die erfindungsgemässen Organosiliciumverbindungen mit Dialkylaminohydroxylgruppen, die sich als anti-korrosiv wirkende Mittel für wässrige Systeme bewährt haben, werden durch folgende Strukturformel dargestellt:



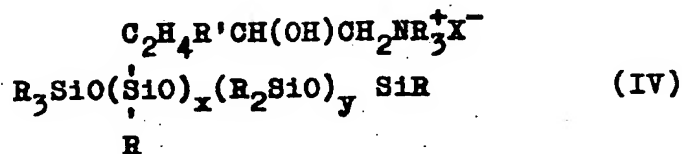
worin  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $x$ ,  $y$  und das Verhältnis von  $y$  zu  $x$  ihrer Bedeutung in der obigen Formel (I) entsprechen.

Die erfindungsgemässen Halogenwasserstoffderivate, die als oberflächenaktive Mittel, d.h. Mittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung in wässrigen Systemen brauchbar sind, werden wiedergegeben durch folgende Formel:



worin R, R', X, x, y und das Verhältnis von y : x die selbe Bedeutung haben wie in der obigen Formel (I).

Die erfindungsgemässen quaternären Ammoniumderivate, die ebenfalls oberflächenaktive Mittel bzw. Mittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung in wässrigen Systemen darstellen, entsprechend der Formel:



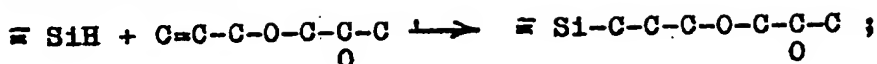
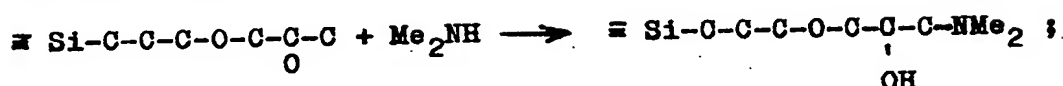
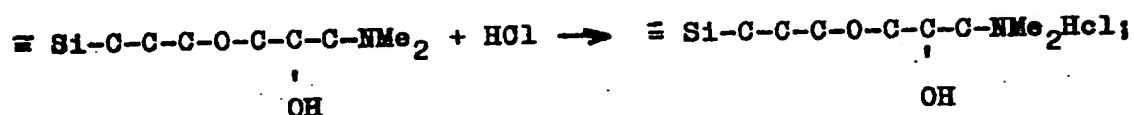
worin R, R', X, x, y und das Verhältnis von y zu x wiederum der Definition in Formel (I) entsprechen.

Die erfindungsgemässen Organosiliciumverbindungen mit Dialkylaminohydroxygruppen werden vorzugsweise mit Hilfe eines zweistufigen Verfahrens hergestellt. Die erste Stufe besteht in der Umsetzung einer Silicium-Wasserstoffverbindung (d.h. eines Silanes oder Siloxanes,

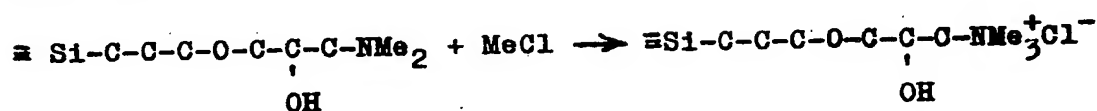
das an Silicium gebundenen Wasserstoff enthält, und durch das Symbol  $\equiv \text{SiH}$  dargestellt werden kann) mit einem olefinischen Epoxyd in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, z.B. eines Platinkatalysators, zu einer Epoxyd-Siliciumverbindung.

Die zweite Stufe besteht darin, daß man das Produkt aus der ersten Stufe, nämlich die Epoxyd-siliciumverbindung, mit einem sekundären Amin umsetzt. Diese Reaktion führt zu einer Aufspaltung des Epoxy-(Oxiran-)ringes und ergibt die neuartige Dialkylaminohydroxy-Siliciumverbindung, die durch Formel (II) dargestellt wird. Um daraus die erfindungsgemässen Halogenwasserstoffderivate herzustellen, die durch Formel (III) dargestellt werden, wird das Produkt aus der zweiten Verfahrensstufe umgesetzt mit einem Halogenwasserstoff (HX). Will man andererseits die quaternären Ammoniumderivate gemäss Formel (IV) darstellen, so setzt man das Produkt aus der zweiten Verfahrensstufe mit einem Halogenkohlenwasserstoff um. Die oben beschriebenen Umsetzungen können durch folgende wesentlich vereinfachte Gleichungen illustriert werden, bei denen lediglich die zur Umsetzung kommenden Teile der Moleküle angegeben sind:

BAD ORIGINAL

Erste Stufe:Zweite Stufe:Dritte Stufe: (A)

oder

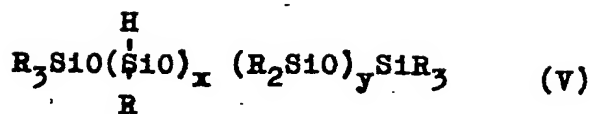
Dritte Stufe: (B)

(Der Ausdruck "Me", wie er hier und im Folgenden gebraucht wird, steht stets für eine Methylgruppe.)

Zur Umsetzung mit einer olefinisch ungesättigten Verbindung sind zwar alle Verbindungen des Siliciumwasserstoffs geeignet, jedoch hat es sich gezeigt, daß erfindungsgemäss die besten Resultate erzielt werden, wenn man Siliciumwasserstoff-Verbindungen verwendet, welche die folgende Strukturformel aufweisen:

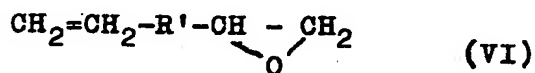
BAD ORIGINAL





worin R, x, y und das Verhältnis von  $y/z$  zu x den Angaben für Formel (I) entsprechen. Es ist für den Fachmann selbstverständlich, daß die wiederkehrenden Siloxaneinheiten auch andere sein können als die bevorzugten Einheiten gemäß Formel (V), bzw. daß äquivalente wiederkehrende Siloxaneinheiten für die in der Formel <sup>ge</sup> angegebenen eingesetzt werden können. So können beispielsweise trifunktionelle wiederkehrende Einheiten, wie  $RSiO_{1,5}$  angewandt werden, die dann einige oder sämtliche  $R_2SiO$ -Einheiten bzw.  $HRSiO$ -Einheiten ersetzen, ohne daß der Umfang der Erfindung überschritten wird. Die entsprechenden Herstellungsverfahren für derartige Polysiloxane sind dem Fachmann bekannt.

Die zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung geeigneten olefinischen Epoxyde entsprechen der Formel:



worin R' ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest oder ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffoxyrest ist, wie dies der in Formel (I) entspricht.

Beispiele für Verbindungen, welche der Formel VI entsprechen und für das Verfahren nach der Erfindung geeignet sind, sind u.a. Butadienmonoepoxyd, Allylglycidyläther, Limonenmonoepoxyd, Vinylcyclohexenmonoepoxyd, 2-Allylphenylglycidyläther, p-Diallylphenylmonoepoxyd, Cyclooctadienmonoepoxyd, Dipentenmonoepoxyd und Divinyltriäthylenglykolmonoepoxyd, worunter Allylglycidyläther bevorzugt ist.

Zur Herstellung der Dialkylaminohydroxy<sup>Wasser</sup>silicium-Verbindungen nach Formel (II), die sich besonders zur Herstellung der quaternären Ammoniumverbindungen mit oberflächenaktiver Wirkung nach Formel (IV) eignen, ist es wesentlich, daß man ein sekundäres Amin benutzt. Ein aktiver <sup>Wasser</sup>Sauerstoff an dem Stickstoffatom muß vorhanden sein, um die Epoxygruppe derart aufzuspalten, daß ein Amin mit einer Hydroxylgruppe entsteht. Die Anwesenheit einer größeren Zahl an aktiven Wasserstoffatomen, wie z.B. in primären Aminen, ist unerwünscht, da dies zu einer Polymerisation führen könnte, bei der zwei oder mehr Epoxysilikonverbindungen

BAD ORIGINAL

zusammentreten könnten. Einderartiges Produkt wäre jedoch zur Herstellung der oberflächenaktiven Mittel ungeeignet.

Die für Zwecke der Erfindung brauchbaren sekundären Amine~~n~~ haben die allgemeine Formel  $R_2NH$ , worin R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit der gleichen Bedeutung wie R in Formel (I) ist, geeignete sekundäre Amine sind unter anderem: Dimethylamin, Methyläthylamin, Diäthylamin, Methylphenylamin, Diphenylamin, Cyclohexylamin, Methylbenzylamin, Dioctylamin, Phenylbenzylamin und  $HN(CH_3)CH_2CH_2SO_3^- Na^+$ . Das bevorzugte sekundäre Amin ist Dimethylamin.

Die Halogenkohlenwasserstoffe, die sich zur Herstellung der erfindungsgemässen quaternären Ammoniumsalze eignen, haben die Formel  $RX$ , worin X ein Halogen (Brom, Chlor, Fluor oder Jod) und R der Rest eines einwertigen Kohlenwasserstoffs ist und dieselbe Bedeutung hat wie R in Formel (I). Geeignete organische Halogenide sind unter anderem: Methylchlorid, Äthylchlorid, Allylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Isopropylbromid, Äthylbromid, Propyljodid, Benzylchlorid, Benzylbromid und 2-Phenyläthylchlorid, worunter Methylchlorid bevorzugt ist.

Katalysatoren zur Beschleunigung der ersten Reaktionsstufe, nämlich der Addition der Siliciumwasserstoff-Verbindung an die Doppelbindung des olefinischen Epoxydes, sind dem Fachmann bekannt; es sind unter anderem Platin in seinen verschiedenen Formen, z.B. Pt auf Kohlen- oder Tonerde als Träger aufgebracht oder das so genannte Platinschwarz, das Platinchlorid, das Kaliumchlorplatinat und, als am meisten bevorzugte Form, die Chlorplatinsäure. Zwecks besserer Handhabung der verhältnismässig kleinen Katalysatormengen ist es zweckmässig, den Katalysator in organischer Lösung anzuwenden. Geeignete Lösungsmittel sind unter anderem Alkohole, wie Äthanol, Äthylenglykol oder Isopropanol sowie Methyl- und Äthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran und Gemische daraus.

Die Addition der SiH-Verbindung an das olefinische Epoxyd kann in aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol erfolgen. Sind die Reaktionsmittel ineinander löslich, so ist kein Lösungsmittel notwendig. Die Reaktionszeit für diese Stufe hängt von einer Anzahl von Variablen ab, wie der Art und dem Anteilverhältnis der betreffenden Reaktionsmittel, dem Typ und der Konzentration des Katalysators, der Temperatur, dem Druck und dem Lösungsmittel. Die Additionstemperatur kann zwischen weniger als 25° und 200°C liegen, wobei der bevorzugte

Bereich 50 bis 150°C ist. Man arbeitet unter Normaldruck, ausser wenn niedrigsiedende Lösungsmittel und Reaktionsteilnehmer verwendet werden. In sämtlichen Stufen des Verfahrens nach der Erfindung können die Reaktionsmittel in stöchiometrischer Menge verwendet werden; gelegentlich ist es jedoch von Vorteil, den einen oder den anderen Reaktionsteilnehmer im Überschuss anzuwenden, um die Ausbeute oder die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Für die zweite Stufe der Reaktion, d.h. die Addition des sekundären Amins an die Epoxygruppe, ist kein Katalysator notwendig, da die Reaktion von selbst verläuft. Ein Lösungsmittel, ist allerdings zweckmässig und hierfür eignen sich Alkohole, wie Methanol, Äthanol oder Isopropanol. Diese Stufe kann unter Normaldruck oder unter Überdruck durchgeführt werden und verläuft bei Temperaturen von unter 25 bis 150°C, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 150°C.

Die Herstellung der Halogenwasserstoffsalze erfordert ebenfalls keinen Katalysator und kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die bevorzugte Säure ist HCl, jedoch können auch andere Halogen-

wasserstoffsäuren verwendet werden. Im übrigen lassen sich Salze von im wesentlichen jeder Mineralsäure herstellen, wenn man die Dialkylaminoverbindungen nach Formel (II) mit der betreffenden Mineralsäure umsetzt.

Die Quaternisierungsstufe erfordert ebenfalls keinen Katalysator und wird zweckmässigerweise in dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt, das in der zweiten Stufe benutzt worden war. Das Reaktionsprodukt der zweiten Stufe muss daher vor Zugabe des Organohalogenides nicht aus dem alkoholischen Lösungsmittel abgetrennt werden. Die Quaternisierung kann bei Atmosphärendruck oder Überdruck und bei einer Temperatur von weniger als 25° bis 150°C durchgeführt werden; der bevorzugte Temperaturbereich liegt in diesem Fall zwischen 60 und 125°C.

Die oberflächenaktiven Organosiliciumverbindungen nach der Erfindung, d.h. die Halogenwasserstoff- oder quaternären Ammoniumsalze, sind insbesondere geeignet zur Verhinderung der Eisbildung an Aluminiumflächen (Enteisung von Flugzeugen usw.); ausserdem eignen sie sich sehr gut dazu, die Oberfläche von Glas und Kaolin wasserabweisend zu machen.

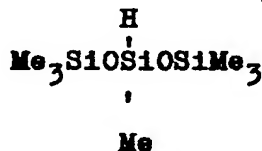
BAD ORIGINAL

Die Beispiele dienen der näheren Erläuterung  
der Erfindung.

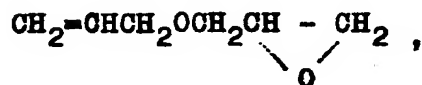
### Beispiel 1

In einen 200 ml-Destillationskolben bringt man folgende Stoffe ein:

66,8 g (0,3 Mol) Heptamethyltrisiloxan,



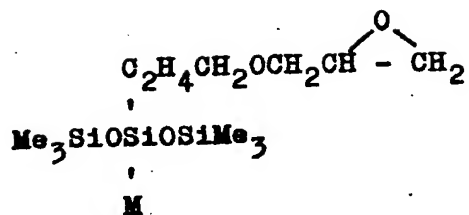
33,7 g (0,33 Mol) Allylglycidyläther,



und 2 Tropfen einer Äthanollösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
( $9 \times 10^{-6}$  Mol  $\text{H}_2 \text{PtCl}_6$ )

Der Kolben wird an eine Destillationsvorrichtung angeschlossen, die mit einem trockenen Rückflußkühler verbunden ist, der in eine Eis-Aceton-Kühlmischung eingetaucht. Das Reaktionsgemisch wird leicht erwärmt, bis die exotherme Reaktion anhebt, die bei  $110^{\circ}$  4 Stunden lang aufrechterhalten wird. Das so erhaltene Produkt wird bei 0,20 mm Hg und  $78^{\circ}\text{C}$  destilliert. Es wurden 57,4 g einer Flüssigkeit erhalten, die sich bei der Analyse als

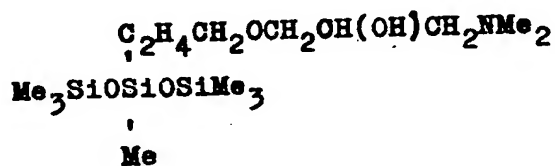
-15-



erwies.

34,6 g (0,102 Mol) der so erhaltenen Epoxysiliciumverbindung werden nun zusammen mit 50 g Äthanol in einen 200 ml Kolben eingebracht, der an einen in Eis und Aceton gekühlten Kondensator angeschlossen ist. Der

Inhalt des Kolbens wird nun auf 70° erwärmt und es wird innerhalb 2 Stunden mit einer Geschwindigkeit, die zur Aufrechterhaltung eines Rückflusses ausreicht, Dimethylamin eingeleitet. Daraufhin wird bei 40° und 0,3 mm Hg das überflüssige Äthanol und Dimethylamin abdestilliert. Als Rückstand erhält man 39,9 g Dialkylaminohydroxysilikon mit der Strukturformel:



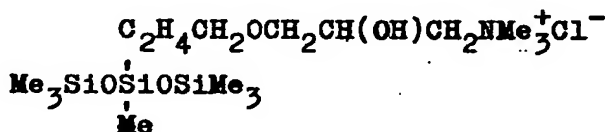
Diese Verbindung eignet sich hervorragend als Zwischenprodukt für die Herstellung von hochaktiven kationischen oberflächenaktiven Mitteln und kann in wässrigen Systemen als Korrosionsinhibitor verwendet werden.

BAD ORIGINAL



Beispiel 2

Das quaternäre Ammoniumderivat des nach Beispiel 1 gewonnenen Dialkylaminohydroxysiloxans wird hergestellt, indem man 35,3 g (0,926 Mol) des Produktes nach Beispiel 1 zusammen mit 42 g Äthanol in einen 200 ml Kolben einbringt. Der Kolben wird wiederum mit einer Eis- Aceton- gekühlten Rückflussvorlage verbunden, auf 70° gebracht, worauf man gasförmiges Methylchlorid,  $\text{Me}_3\text{Cl}$  einleitet, bis der Rückfluss beginnt. Man hält durch langsame Zugabe von Methylchlorid über 2 Stunden den Rückfluss aufrecht, während welcher Zeit die Temperatur auf 60 bis 70° gehalten wird. Dann wird das Äthanol und das überschüssige Methylchlorid unter 0,3 mm Hg bei 40° abdestilliert. Man erhält 40 g einer viskosen Flüssigkeit, die als



bestimmt wurde.

Die Oberflächenaktivität des Produktes wurde bestimmt, indem man geringe Mengen in Wasser einbrachte und den Rückgang der Oberflächenspannung maß. Die Resultate gehen aus Tabelle I unten hervor.

BAD ORIGINAL

Beispiel 3

Das Hydrochlorid des Dialkylaminohydroxysiloxans nach Beispiel 1 wird hergestellt, indem man bei Raumtemperatur unter Rühren je g des Produktes nach Beispiel 1 die äquivalente Menge, d.h. 26 ml 0,1-n-HCl zufügt. Man gibt dann noch 73 g Wasser zu, so daß man eine 1%-ige Chlorwasserstofflösung in Wasser erhält. Die Oberflächenspannung dieser 1%-igen, einer 0,1 %-igen sowie einer 0,01 %-igen Lösung wurde nun gemessen um die Oberflächenaktivität zu bestimmen. Die Messergebnisse gehen aus Tabelle I hervor. Das wie oben erhaltene Produkt kann durch Abdampfen des Lösungsmittels in reiner Form isoliert werden.

Charakteristisch für oberflächenaktive Mittel ist bekanntlich, daß sie bereits in sehr geringer Konzentration die Oberflächenaktivität von Flüssigkeiten stark erniedrigen. Zu Vergleichszwecken wurden handelsübliche organische oberflächenaktive Mittel und diejenigen nach der Erfindung in gleicher Konzentration in Wasser gelöst, worauf der Abfall der Oberflächenspannung in den einzelnen Fällen gemessen wurde. Die Resultate sind in Tabelle I aufgeführt. (Die Prozentsätze sind Gewichtsprozent.)

BAD ORIGINAL

909805/1066

Tabelle I

| Oberfl.-aktives<br>Mittel    | Oberflächenspannung (dyn/cm) |              |           |
|------------------------------|------------------------------|--------------|-----------|
|                              | <u>0.01%</u>                 | <u>0.1 %</u> | <u>1%</u> |
| Beispiel II                  | 21.9                         | 20.8         | 20.1      |
| Beispiel III                 | 23.0                         | 21.8         | 21.4      |
| "Aliquat 204" <sup>1)</sup>  | 29                           | 27           | 26        |
| "Aliquat 4 " <sup>2)</sup>   | 49                           | 40           | 36        |
| "Aerosal OT" <sup>3)</sup>   | 43.4                         | 29.2         | 26.2      |
| "Triton X-100" <sup>4)</sup> | 31.1                         | 30.4         | 30.0      |

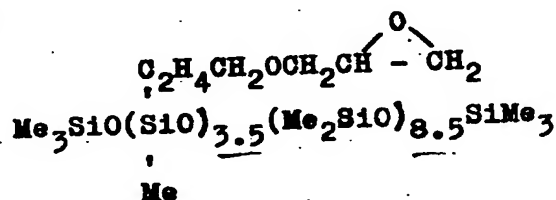
- 1) Dilauryldimethylammoniumchlorid
- 2) Lauryltrimethylammoniumchlorid
- 3) Dioctyl-Natriumsulfosuccinat
- 4) Das Reaktionsprodukt aus Octylphenol und Polyäthylenoxyd.

Die in Tabelle I wiedergegebenen Vergleichszahlen zeigen klar, daß die erfindungsgemässen oberflächenaktiven Mittel besser zur Erniedrigung der Oberflächenspannung geeignet sind, als einige der besten handelsüblichen oberflächenaktiven Mittel. Wie ersichtlich, ist keines der üblichen Mittel, selbst bei Konzentrationen von 1%, im Stande die Oberflächenspannung von Wasser unter 26 dyn/cm herabzudrücken.

Dagegen sind die erfindungsgemässen Mittel imstande, selbst bei so niedrigen Konzentrationen wie 0,01 % eine wesentlich tiefere Senkung der Oberflächenspannung zu bewirken. Bei einer Konzentration von 1% erniedrigt die quaternäre Ammoniumverbindung nach Beispiel 2 die Oberflächenspannung des Wassers auf praktisch 20 dyn/cm. Diese Tatsache zeigt, daß man in dieser Verbindung ein überraschend wirkungsvolles oberflächenaktives Mittel vor sich hat. Die Oberflächenspannung von reinem Wasser beträgt 72,0 dyn/cm.

#### Beispiel 4

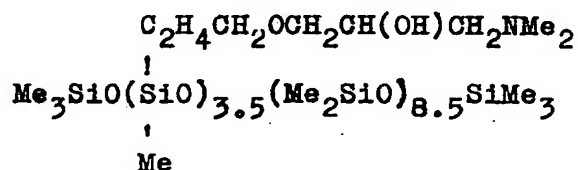
In einen Dreihalskolben von 500 ml mit eisgekühltem Kondensator wurden 570 g eines epoxymodifizierten Silikons der durchschnittlichen Zusammensetzung



und 570 g Äthanol eingebracht. Nachdem die Lösung auf 80° erwärmt worden war, wurden innerhalb von 2 Stunden 77 g gasförmiges Dimethylamin eingeleitet,

BAD ORIGINAL

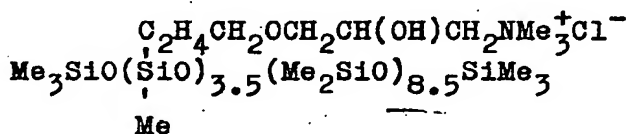
wobei die Temperatur zwischen 75 und 80° gehalten wurde. Das Produkt war eine alkoholische Lösung eines Dialkylaminohydrosilikons der Formel:



Die Verbindung wurde isoliert durch Abdestillieren des Äthanol. Sie dient als Zwischenprodukt bei der Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

#### Beispiel 5

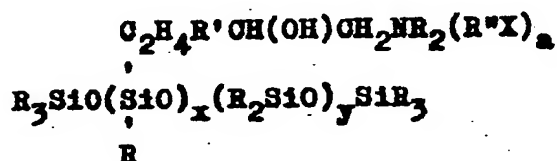
Zwecks Herstellung des quaternären Ammoniumderivates der gemäss Beispiel 4 erhaltenen Verbindung fügt man 102 g gasförmiges MeCl zu 1214 g der Äthanollösung aus Beispiel 4 hinzu. Die Reaktion beansprucht 2 1/2 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 80°. Die Lösung wird dann einige Minuten mit Stickstoff durchgespült, gekühlt und filtriert. Das erhaltene Produkt erweist sich bei der Analyse als



Eine 1 %-ige Lösung dieses Produktes setzte die Oberflächenspannung des Wassers auf 26,0 dyn/cm herab.

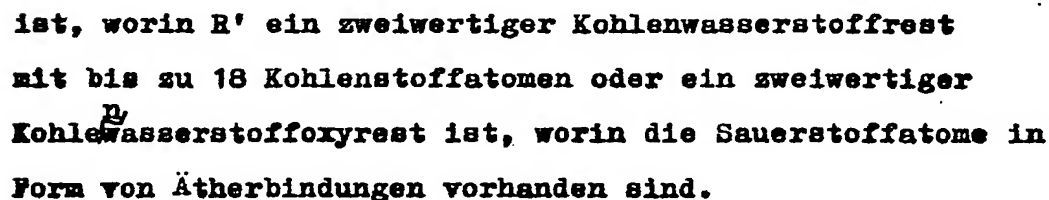
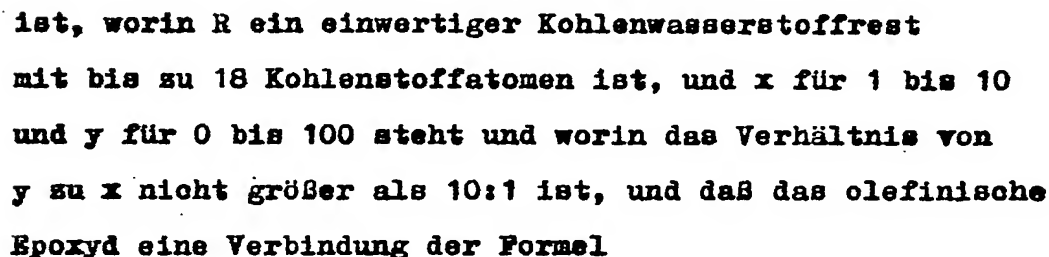
# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln der allgemeinen Formel

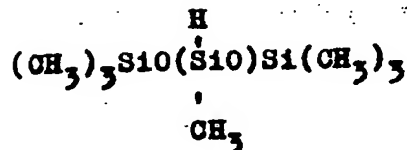


worin R einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, R' einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffoxyrest, worin die Sauerstoffatome in Form von Ätherbindungen anwesend sind, R'' ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen darstellen, während X ein Halogenatom ist und a für 0 oder 1, x für 1 bis 10 und y für 0 bis 100 stehen und worin das Verhältnis von y zu x nicht größer als 10 zu 1 ist, dadurch gekennzeichnet daß man in erster Stufe eine Siliciumwasserstoffverbindung mit einem olefinischen Epoxyd in Anwesenheit eines Platinkatalysators zu einer epoxydierten Siliciumverbindung umsetzt, die man dann zweiter Stufe in Anwesenheit eines alkoholischen Lösungsmittels mit einem sekundären Amin umsetzt, wobei die Epoxygruppe aufgespalten wird und eine Dialkylaminohydroxy-Siliciumverbindung entsteht, die man dann gegebenenfalls noch

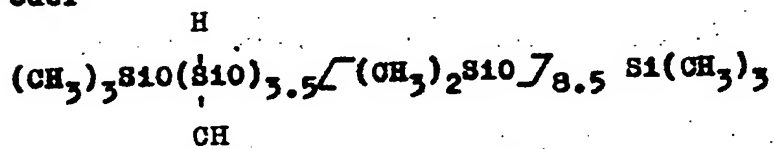
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumwasserstoffverbindung



3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die Siliciumwasserstoffverbindung



oder



ist, und daß das olefinische Epoxyd Allylglycidyläther,  
das sekundäre Amin Dimethylamin und das Organohalogenid  
Methylchlorid ist.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**